

AN 1987-215182 [31] WPIDS

DNC C1987-090294

TI Epoxidation of olefinic cpds. - by reaction with hydrogen peroxide in presence of neutralised synthetic zeolite contg. titanium atoms.

DC E13

IN CLERICI, M G; ROMANO, U

PA (ENIE) ENICHEM SYNTHESIS SPA; (ENIE) ENIRICERCHE SPA

CYC 15

PI EP 230949 A 19870805 (198731)\* EN 18

R: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

JP 62185081 A 19870813 (198738) <--

US 4824976 A 19890425 (198919) 5

US 4937216 A 19900626 (199028)

IT 1190605 B 19880216 (199050)

IT 1190606 B 19880216 (199050)

EP 230949 B1 19920722 (199230) EN 11

R: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

DE 3780476 G 19920827 (199236)

ES 2033693 T3 19930401 (199323)

JP 08016105 B2 19960221 (199612) 6

ADT EP 230949 A EP 1987-100625 19870119; JP 62185081 A JP 1987-15335 19870127;

US 4824976 A US 1987-4680 19870120; US 4937216 A US 1989-305799 19890202;

EP 230949 B1 EP 1987-100625 19870119; DE 3780476 G DE 1987-3780476

19870119, EP 1987-100625 19870119; ES 2033693 T3 EP 1987-100625 19870119;

JP 08016105 B2 JP 1987-15335 19870127

FDT DE 3780476 G Based on EP 230949; ES 2033693 T3 Based on EP 230949; JP

08016105 B2 Based on JP 62185081

PRAI IT 1986-19207 19860128; IT 1986-19209 19860128

AN 1987-215182 [31] WPIDS

AB EP 230949 A UPAB: 19930922

Olefinic cpds. are epoxidised by reacting with hydrogen peroxide or a hydrogen peroxide-producing subst. in the presence of a synthetic zeolite of formula  $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , where  $x = 0.0001-0.04$  and titanium vicariates silicon, as catalyst, in which the catalyst is neutralised. A catalyst for the epoxidation of olefins is also claimed.

Neutralisation occurs before and/or during the reaction with a basic hydrosoluble neutralising agent, which is NaOH, KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{LiHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , alkaline and/or alkaline earth salts of 1-10C carboxylic acids or of 1-10C alcoholates. When neutralisation occurs before the reaction the neutralising agent is a cpd. of the type  $\text{X-Si-(R)}_3$  where  $\text{X} = \text{Cl, Br, I, CH}_3\text{CON-Si-(CH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{COON-Si-(CH}_3)_3$ ,  $\text{R}_3\text{SiNH}$ , imidazolyl, and  $\text{R} = 1-4\text{C alkyl, aryl or aralkyl}$ . Neutralisation occurs by reacting the cpd. with the catalyst in an inert solvent such as acetonitrile, chloroform, pyridine or dioxan in the presence of an organic base, such as pyridine or a tertiary amine.

ADVANTAGE - Amt. of by-prods. formed by solvolysis is reduced.

0/0

ABEQ DE 3780476 G UPAB: 19930922

Olefinic cpds. are epoxidised by reacting with hydrogen peroxide or a hydrogen peroxide-producing subst. in the presence of a synthetic zeolite of formula  $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , where  $x = 0.0001-0.04$  and titanium vicariates silicon, as catalyst, in which the catalyst is neutralised. A catalyst for the epoxidation of olefins is also claimed.

Neutralisation occurs before and/or during the reaction with a basic hydrosoluble neutralising agent, which is NaOH, KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{LiHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , alkaline and/or alkaline earth salts of 1-10C carboxylic acids or of 1-10C alcoholates. When neutralisation occurs before the reaction the neutralising agent is a cpd. of the type  $\text{X-Si-(R)}_3$  where  $\text{X} = \text{Cl, Br, I, CH}_3\text{CON-Si-(CH}_3)_3, \text{CF}_3\text{COON-Si-(CH}_3)_3, \text{R}_3\text{SiNH, imidazolyl, and R} = 1-4\text{C alkyl, aryl or aralkyl}$ . Neutralisation occurs by reacting the cpd. with the catalyst in an inert solvent such as acetonitrile, chloroform, pyridine or dioxan in the presence of an organic base, such as pyridine or a tertiary amine.

ADVANTAGE - Amt. of by-prods. formed by solvolysis is reduced.

ABEQ EP 230949 B UPAB: 19930922

A process for the epoxydation of olefinic compounds comprising reacting in a reaction zone one or more olefinic compounds with hydrogen peroxide introduced as such or produced by substances which can produce it at the reaction conditions, in presence of a synthetic zeolite as catalyst, containing titanium atoms corresponding to the general formula  $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$  wherein  $x$  is in the range of from 0.0001 to 0.04 and titanium vicariates silicon, characterised in that the catalyst is neutralised, as to its acidity, with neutralising agents before and/or during the reaction.

0/0

ABEQ US 4824976 A UPAB: 19930922

Prepn. of olefin epoxides comprises reaction of one or more olefins with aq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  or substances which generate  $\text{H}_2\text{O}_2$  under the reaction conditions, in the presence of a synthetic zeolite catalyst contg. Ti, corresp. to a general formula  $x(\text{TiO}_2) \cdot y(\text{SiO}_2)$ , where  $x$  is 0.0001-0.04 and  $y$  is  $1-x$ , which is neutralised with alkali before, during or after the epoxidation, at 0-100 deg.C/about 2-100 atm.

ADVANTAGE - The process exhibits high selectivity (e.g., 98%) and gives reasonable yields (e.g., about 50%).

ABEQ US 4937216 A UPAB: 19930922

Catalyst for the epoxidation of olefins comprises a synthetic zeolite contg. Ti atoms of formula  $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , where  $x$  is 0.0001-0.04.

The surface of the catalyst has  $\text{Si-O-Si(R)}_3$  gps.; R is selected from alkyl, aryl and alkylaryl where the alkyl gp. has 1-4C and the surface has substantially no SiOH gps. Any SiOH gps. present on the surface of the catalyst are converted to  $\text{Si-O-Si(R)}_3$  gps. by treatment with a neutralising agent  $\text{X-Si-(R)}_3$  where  $\text{X} = \text{Cl, Br, I, CH}_3\text{CON.}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)-$

$\text{CF}_3\text{COON}(\text{SiMe}_3)_-$ ,  $\text{R}_3\text{SiN}(\text{H})_-$  and an imidazolyl gp.

ADVANTAGE – A significantly reduced amt. of by-prods. is produced by treating the catalyst prior to the reaction or during the reaction with suitable acid neutralising agents to neutralise acid gps. which are on the catalyst surface.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-185081

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 301/12

識別記号 庁内整理番号  
6640-4C

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン化合物のエポキシ化法

⑯ 特 願 昭62-15335

⑰ 出 願 昭62(1987)1月27日

優先権主張 ⑱ 1986年1月28日 ⑲ イタリア(I T) ⑳ 19207A/86  
㉑ 1986年1月28日 ㉒ イタリア(I T) ㉓ 19209A/86

㉔ 発 明 者 マリーオ・ガブリエ イタリア国サンドナトミラネーゼ市 ビア・エウローバ  
レ・クレリーチ 34

㉕ 発 明 者 ウーゴ・ロマーノ イタリア国ビメルカーテ市 ビア・ベントデユシーモ・ア  
ブリラ 10

㉖ 出 願 人 エニリチエル・エ イタリア国ミラノ市コルソ・ベネヂア 16  
セ・ピ・ア

㉗ 出 願 人 エニーケム・シンター イタリア国バレルモ市 ビア・ルツジエロ・セツチーモ  
ジ・エセ・ピ・ア 55

㉘ 代 理 人 弁理士 木村 正巳 外1名

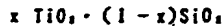
#### 明 細 書

##### 1 発明の名称

オレフィン化合物のエポキシ化法

##### 2 特許請求の範囲

###### 1 一般式



(式中、 $x$  は0.0001ないし0.04である)に相当するチタン原子含有合成ゼオライトが触媒として存在する反応域でオレフィン化合物を、そのまま導入された過酸化水素又は反応条件下で過酸化水素を生成しうる物質により生成された過酸化水素と反応させてなるオレフィン化合物のエポキシ化法において、前記触媒をその濃度に応じて中和剤により中和させることを特徴とする、オレフィン化合物のエポキシ化法。

2 特許請求の範囲第1項記載の方法において、前記中和処理をエポキシ化反応前及び/又はエポキシ化反応中に行なう、オレフィン化合物のエポキシ化法。

3 特許請求の範囲第2項記載の方法において、

前記中和処理をエポキシ化反応前及び/又はエポキシ化反応中に行なう場合、中和剤が少なくとも水溶性である塩基性物質である、オレフィン化合物のエポキシ化法。

4 特許請求の範囲第3項記載の方法において、前記塩基性物質が強塩基である、オレフィン化合物のエポキシ化法。

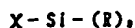
5 特許請求の範囲第4項記載の方法において、前記強塩基が $\text{NaOH}$ または $\text{KOH}$ である、オレフィン化合物のエポキシ化法。

6 特許請求の範囲第3項記載の方法において、前記塩基性物質が弱塩基である、オレフィン化合物のエポキシ化法。

7 特許請求の範囲第6項記載の方法において、前記弱塩基が、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ 、炭素酸1ないし10のカルボン酸のアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属塩、及び炭素酸1ないし10のアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属アルコールの中から選ばれるものである、オレフィン

化合物のエポキシ化法。

8 特許請求の範囲第2項記載の方法において、前記中和処理をエポキシ化反応前に行なう場合、中和前が一般式



(式中、XはCl, Br, I,  $CH_3COO-Si-(CH_3)_3$ 、

$CF_3COO-Si(CH_3)_3$ 、 $(R)_3SiH$ 、イミダゾリル基であり、Rはアルキル基、アリール基、アルキルアリール基(ここでアルキル基は炭素数1ないし4を有する)である)で表される化合物である、オレフィン化合物のエポキシ化法。

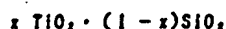
9 特許請求の範囲第8項記載の方法において、前記中和反応を、不活性溶媒中、前記一般式で表される化合物を触媒と反応させることにより行なう、オレフィン化合物のエポキシ化法。

10 特許請求の範囲第9項記載の方法において、前記不活性溶媒がアセトニトリル、クロロホルム、ピリジン、ジオキサンの中から選ばれるも

のであり、任意に有機塩基を含有してなる、オレフィン化合物のエポキシ化法。

11 特許請求の範囲第10項記載の方法において、前記有機塩基がピリジン及び第3級アミンの中から選ばれるものである、オレフィン化合物のエポキシ化法。

12 一般式



(式中、xは0.0001ないし0.04である)に相当するチタン原子含有合成ゼオライトで構成されてなるオレフィンのエポキシ化用触媒において、該触媒は表面に基



(式中、Rはアルキル基、アリール基及びアルキルアリール基(ここで、アルキル基は炭素数1ないし4を有する)である)を有するが、SiOH基を實質的に全く含有しないものであることを特徴とする、オレフィンのエポキシ化用触媒。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、チタン原子含有合成ゼオライト(該

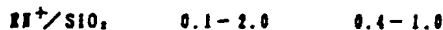
合成ゼオライトは、その酸度に関して中和されてなる酸である)の存在下において行なわれるオレフィン化合物の過酸化水素(そのままで導入されたもの、又は反応条件下において他物質から生成されたもの)によるエポキシ化法に係る。

ヨーロッパ特許出願第100119号は、オレフィン及び過酸化水素又は反応条件下において、過酸化水素を生成しうる物質を原料とし、一般式



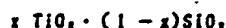
(式中、xは0.0001ないし0.04である)に相当するチタン原子含有合成ゼオライト(チタンシリカライト)を触媒として行なわれるオレフィン化合物のエポキシ化法が開示されている。かかる触媒は、下記の反応モル比を有する触媒組成物の中から選択される。

	反応体のモル比	好適モル比
$SiO_2/TiO_2$	5-200	35-85
$OH^-/SiO_2$	0.1-1.0	0.3-0.6
$H_2O/SiO_2$	20-200	60-100
$Na^+/SiO_2$	0.0-0.5	0



表中、 $R^+$ はチタンシリカライト(TS-1)の調製に使用された有機塩基から誘導される有機金属陽イオンである。Meはアルカリ金属イオンであり、好ましくはNa又はKの中から選ばれる。

最終TS-1生成物は、式



(式中、xは0.0001ないし0.04、好ましくは0.01ないし0.025である)で表される組成物である。TS-1は、チタン原子がケイ素原子と置換されたシリカライト形の生成物である。触媒として使用されるチタンシリカライトに関する詳細については、上述のヨーロッパ特許出願及びベルギー国特許第886812号に述べられている。

チタンシリカライト触媒は、エポキシ化反応において、微粒として、好ましくは粒径5ないし1000 $\mu$ mを有する粒子状(かかる粒子は適当な無機結合剤、好ましくはオリゴマー性シリカによって結合されたゼオライト触媒で形成される)で使

用される。

プロトン性溶媒（たとえば水、<sup>1</sup>アルコール及びこれらの混合物）中において、上記触媒の存在下、オレフィン及び過酸化水素からエポキシ化化合物を合成する場合、所望エポキシ化合物への選択率は一般に極めて高いことが観察されている。しかし、特に高温で反応を行なう場合には、加溶媒分解からの少量の副生物が常に存在する。この結果、エポキシ化合物の収率が低くなり、反応混合物から副生物を分離する必要があるため、コストが増大することになる。

発明者らは、エポキシ化反応に先立って又はエポキシ化反応中に触媒を好適な酸中和剤によって処理して触媒表面上に存在する酸基を中和することにより、上述の不用な副生物の量を低減できることを見出し、本発明に至った。SiOHとの反応によって容易に置換される活性基に結合した不活性基を使用して触媒の酸度を中和する物質により触媒を処理するようにしてもよい。

未処理チタンシリカライトの酸度は、特に触媒

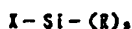
応じて中和することを特徴とする。

触媒の中和は水溶性の塩基性物質を使用して、エポキシ化反応前及び又はエポキシ化反応中において行なわれる。かかる塩基性物質は、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ の如き強塩基； $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 及び $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ を含む類似のカリウム及びリチウム塩、炭素数1ないし10のカルボン酸のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属塩及び炭素数1ないし10のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属アルコールの如き弱塩基の中から選ばれる。

バッチ式で行なわれるエポキシ化反応では、水溶性の塩基性物質による触媒の中和は、上述のものの中から選ばれる中和剤の希釈溶液中に触媒を懸濁化せしめたスラリーを調製し、このスラリーを室温ないし約100℃の温度で攪拌することによって行なわれる。ついで、触媒を取出し、過剰の塩基が完全に除去されるまで十分に洗浄する。乾燥後、得られた触媒をオレフィンのエポキシ化に使用する場合、極めて高いエポキシ化合物への

の放表面上又は格子欠陥内における少量のSiOH基のためすでにかなり低いものである。しかしながら、少量とはいっても酸基の存在のため、上述の加溶媒分解反応によって、容認できない量の副生物が生成される。

本発明によるオレフィン化合物のエポキシ化法は、反応域において、合成ゼオライト（チタンシリカライト）でなる触媒の存在下、1又はそれ以上のオレフィン化合物を、過酸化水素又は反応条件下で過酸化水素を生成しうる物質と反応させるものであって、エポキシ化反応に先立って、該触媒を、一般式



（式中、Xは $\text{CH}_3$ 、Br、I、 $\text{CH}_3\text{COO}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3\text{COO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{R})_3\text{SiNH}$ 、イミダゾリール基であり、Rはアルキル基、アリール基、アルキルアリール基（ここでアルキル基は炭素数1ないし4を有する）である）で表される化合物で酸度に

選択率が達成される。エポキシ化反応が連続流動式（固定床反応器、CSTR反応器（連続流動攪拌タンク反応器））で行なわれる場合には、過酸化水素供給物に長時間にわたる触媒の劣化を防止するため溶媒に可溶性でありかつ弱塩基性の中和剤（たとえば $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 等）を約0.0001ないし約0.1重量%の量で添加するだけで充分である。このようにして、触媒が、反応による不用な加溶媒分解を開始させることを完全に防止できる。使用する中和剤の量は、反応溶媒の性質、空間速度及び温度に左右される。

別法として、上記一般式 $(\text{X}-\text{Si}-(\text{R})_3)$ の化合物をチタンシリカライトと反応させることによって触媒の中和を行なうことができる。

この場合の反応は、アセトニトリル、クロロホルム、ピリジン及びジオキサン等の如き不活性溶媒中において、ピリジン又は少なくとも1つの第3級アミンの如き有機塩基の存在下、又は不存在下で行なわれる。この方法によれば、チタンシリカライトの表面上に存在するSiOH基のすべてを、

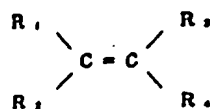
エポキシ環の加溶媒分解に対して化学的に不活性な $Si-O-Si-(R)_2$ 基に置換させることができる。

オレフィンと過酸化水素との間のエポキシ化反応は、温度 $0^{\circ}$ ないし約 $150^{\circ}$ で、圧力約1ないし約100気圧において、1又はそれ以上の溶媒を使用して又は使用することなく行なわれる。

さらに、エポキシ化反応は、固定床上で、又は単相系又は二相系のCSTR反応器においてバッチ式又は連続流動式として行なわれる。

触媒は反応条件下で安定であり、完全に除去又は回収される。使用できる溶媒の例としては、炭素数のあまり大きくない(好ましくは炭素数6以下)アルコール、ケトン、エステル、エーテル、グリコールの如き極性化合物がある。アルコールのうち好適なものとしては、メタノール及び第3級ブタノールである。ケトンの好適なものとしてはアセトンである。

本発明に従ってエポキシ化されるオレフィン化合物としては、一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は同一又は異なるものであって、H及び炭素数1ないし20のアルキル基、炭素数7ないし20のアルキルアリール基、炭素数6ないし10のシクロアルキル基及び炭素数7ないし20のアルキルシクロアルキル基の中から選ばれるものであり相互に結合して飽和または不飽和環を形成していてもよい(たとえば、 $R_1$ 及び $R_2$ が相互に結合し及び/又は $R_3$ 及び $R_4$ が相互に結合していてもよい))。

上述の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 基は、ハロゲン(好ましくはCl、Br及びI)、ニトロ基、スルホン基、カルボニル基、オキシドリル基、カルボキシ基又はエーテル基の中から選ばれる少なくとも1の置換基によって置換されていてよい。たとえば、本発明によってエポキシ化可能なオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、塩化アリル、ブテ

ン-2、ブテン-1、オクテン-1、1-トリデセン、酸化メシチル、イソブレン、シクロオクテン、シクロヘキセン等である。

ガス状のオレフィンを使用する場合には、反応条件下において可溶性又は液状のものとするために、大気圧よりも高い圧力条件でエポキシ化反応を行なうことが望ましい。 $0^{\circ}$ に近い温度であっても反応は容易に進行するが、 $0^{\circ}$ より高い温度で操作することは反応速度に影響を及ぼす。

以下の実施例は本発明の好適な具体例に関するものである。しかしながら、これらの実施例は本発明を説明するためのものであって、本発明を限定するものではない。

#### 実施例1

テトラエチルオルトシリケート 1154gを、激しく攪拌しながら、12重量%水酸化テトラプロピルアンモニウム溶液 1222gに添加し、 $60^{\circ}$ で1時間加熱した。この加熱した溶液に脱塩処理した水 5049gを添加し、透明な溶液が得られるまでさらに1時間攪拌を続けた。ついで、チタンシリカ

イト 3000gを、この透明な溶液中に注意して懸濁させた。このチタンシリカライトは、上述のヨーロッパ特許出願第100119号に開示された方法に従って調製したものである。

得られたミルク様のスラリーをスプレードライヤ(Hiro-Alonizer、ディスクアトマイザ、入口空気温度 $300^{\circ}$ 、出口空気温度 $120^{\circ}$ 、チャンバの直径1.5m)に供給し、平均直径約 $20\mu m$ の緻密なミクロ球状物を得た。

アトマイズされた触媒をマッフル炉に入れ、 $550^{\circ}$ で4時間か換した。このようにして調製したアトマイズ化チタンシリカライト200gを、酢酸ナトリウム10gを含有する蒸留水1ℓに懸濁させた。得られたスラリーを逐次温度で10分間加熱し、ついで濾過した。上記処理を、同じ反応体を使用し、同様にして2回繰返し行った。得られた生成物を再び濾過し、ついで蒸留水により放回洗浄した。洗浄した触媒をストーブにおいて、ついでマッフル炉において $550^{\circ}$ で乾燥させた。

#### 実施例2

実施例1と同様にして調製したチタンシリカライ  
イト 150gを、 $\text{H}_2\text{O}$  5gを含有する水500ml中  
に懸濁させた。得られたスラリーを還流温度で15  
分間加熱した。加熱したスラリーを濾過し、この処  
理を2回繰返して行った。この後、得られた生成  
物を、実施例1に記載の如く、繰返し洗浄した。

高い活性及び選択性を有するエポキシ化用触媒  
を同様にして調製するにあたり、他の塩基を含有  
する同様の希釈溶液を使用することが出来る。

#### 実施例3

蒸留水 195g、メタノール 280g及び実施例1に  
記載した如くして調製した触媒4.5gを、攪拌機、  
温度調節装置及び一定圧力を維持する手段を具備  
するスチール製オートクレーブ(1ℓ)に充填した。  
このオートクレーブに接続するタンクに32重量%  
過酸化水素溶液56gを充填した。40℃で恒温とし、  
攪拌しながらプロピレンにより6気圧に加圧(全  
反応中、一定)した後、単一工程で過酸化水素を  
オートクレーブのスラリーに添加した。一定の時間  
毎にサンプルを取出し、分析した。

過酸化水素をヨウ素滴定により定量し、Poropak  
PSを充填したカラム(長さ1.8m)を使用するガスク  
ロマトグラフィーにより反応生成物を分析した。  
結果を第1表に示す。

#### 実施例4

同じ量の反応体を使用し、ただし塩基による処  
理を行なうことなくそのままアトマイズしたチ  
タンシリカライト4.5gをプロピレンのエポキシ化  
に使用して、実施例3と同じ操作を行なった。結  
果を第1表に示す。第1表から明らかなように、  
塩基による処理を行っていないチタンシリカラ  
イトを使用して得られた結果は、塩基で処理した  
触媒を使用して得られた結果ほど良好ではない。

#### 実施例5

メタノール 450g、オクテン-1 100g及び実施  
例2の如くして調製した触媒 5gを、攪拌機、恒  
温装置及び定圧コントロール装置を具備するオー  
トクレーブ(1ℓ)に充填した。このオートクレー  
ブに接続するタンクに34重量%  $\text{H}_2\text{O}$  溶液50gを  
充填した。45℃で恒温とした後、攪拌しながら、  
過酸化水素を他の反応体の混合物に添加した。一  
定時間毎にサンプルを抽出し、分析した。

ヨウ素滴定により過酸化水素を定量し、ガスク  
ロマトグラフィーによって反応生成物を分析し  
た。反応1時間後の結果は次のとおりである。

$\text{H}_2\text{O}_2$ の変化率	88 %
オクテンの変化率	49.2 %
1,2-エポキシオクタン への選択率	98 %

#### 実施例6

メタノール 400g、塩化アリル 100g及び実施例  
1の如くして得られた触媒 10gを実施例5に記載  
のオートクレーブに充填した。一方、タンクに34

反応時間 (分)	実施例3		実施例4	
	$\text{H}_2\text{O}_2$ (N/kg)	注1 他生成物 (N/kg)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (N/kg)	注1 他生成物 (N/kg)
4	0.744	0.245	0.861	0.320
12	0.421	0.562	0.371	0.590
24	0.225	0.757	0.185	0.753
40	0.051	0.917	0.058	0.865

注2: 他生成物 (N/kg)

注1:  $\text{PO}$ -酸化プロピレン

注2: プロピレングリコール、1-メチルシロキサン、2-ヒドロキシプロパン



重量%  $H_2O$  溶液 70g を充填した。反応を 80℃ で 30 分間行なった。実施例 5 に記載した一般法と同様にして、過酸化水素及び塩化アリの変換率及びエピクロルヒドリンへの選択率を測定した。

$H_2O$ の変換率	93 %
塩化アリの変換率	49.7 %
エピクロルヒドリンへの選択率	97.5 %

#### 実施例 7

実施例 1 と同様にして調製し、550℃ で乾燥し、乾燥雰囲気中で冷却させたチタンシリカライト 21g を、無水ピリジン 20cc、トリメチルクロロシラン 9 cc 及びヘキサメチルジメチルシラザン 3 cc でなる混合物中に懸濁化させた。得られたスラリーを 50℃ で 2 時間攪拌した。ついで固状物を濾過し、無水ピリジン 10cc で 2 回、アセトニトリル 10 cc で 2 回、水 10cc で 3 回順次洗浄し、ついで減圧下で完全に乾燥させた。

#### 実施例 8

12 重量% 水酸化チトラプロピルアンモニウム溶液を 100℃ で乾燥させた。

#### 実施例 9

実施例 8 に記載の方法と同様にして、チタンシリケート 10g をアセトニトリル 10cc 中においてヘキサメチルジシラジン 3 cc で処理した。2 時間濾過した後、得られた生成物を濾過し、アセトニトリルで数回洗浄し、最後に水で 3 回洗浄した。ついで、洗浄した生成物を減圧下で乾燥させた。

#### 実施例 10

蒸留水 190g、メタノール 220g 及びチタンシリカライト 4.5g を、攪拌機、恒温装置及び定圧コントロール装置を具備するスチール製オートクレーブ (1ℓ) に充填した。このオートクレーブに接続するタンクに 34 重量% 過酸化水素溶液 52g を充填した。

40℃ で恒温とし、攪拌しながらプロピレンにより一定圧力 6 気圧に加圧した後、過酸化水素の全量を単一工程でオートクレーブの内容物に添加した。一定時間毎にサンプルを抽出し、分析した。ヨウ素滴定によって過酸化水素を定量し、Poropak

液 1232g に、激しく攪拌しながらエトラエチルオルトシリケート 1154g を添加し、80℃ で 1 時間加熱した。ついで、加熱した混合物に脱塩処理した水 5049g を添加し、攪拌をさらに 1 時間続け、透明な溶液を得た。実施例 1 に従って調製したチタンシリケート 2000g を、この透明な溶液に注意して懸濁化させた。

得られたミルク様のスラリーをスプレードライヤ (Niro Atomizer, ディスクアトサイザ、入口空気温度 300℃、出口空気温度 120℃、チャンバの直径 1.5m) に供給して、平均直径約 20  $\mu$ m を有する緻密なマイクロ球状物を得た。

アトマイズされた触媒をマッフル炉に入れ、550℃ で 4 時間乾燥した。このようにして調製したチタンシリケート 12g を、無水アセトニトリル 10cc 中、温度 80℃、2 時間でビス (トリメチルシリル) アセトアミド 6 cc によって処理した。

このようにして得られた固状生成物を濾過し、熱いアセトニトリルで数回洗浄し、ついでメタノールで洗浄した。洗浄した生成物をオープンにお

PS を充填したカラム (長さ 1.8m) 上でのガス-液クロマトグラフィーによって反応生成物を分析した。得られた結果を第 2 表に示す。

#### 実施例 11

実施例 10 と同じ反応体を使用し、同様にして、ただし実施例 7 の如くして処理したチタンシリカライト 4.5g をオートクレーブに充填してテストを行なった。得られた結果を第 2 表に示す。第 2 表から明らかな如く、所望のエポキシド化合物への選択率は、実施例 10 に記載の未処理触媒を使用して得られた選択率よりかなり大きいことが理解される。

## 第2表

反応時間 (分)	実施例10			実施例11		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (N/kg)	注1 PO (N/kg)	注2 他の生成物 (N/kg)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (N/kg)	注1 PO (N/kg)	注2 他の生成物 (N/kg)
4	0.660	0.320	0.096	0.728	0.208	0.002
12	0.371	0.596	0.020	0.481	0.503	0.008
24	0.186	0.753	0.054	0.235	0.747	0.009
48	0.058	0.865	0.087	0.089	0.881	0.028

注1: PO=酸化プロピレン

注2: プロピレングリコール、1-メトキシ-2-ヒドロキシプロパン、2-メトキシ-1-ヒドロキシプロパン

9、塩化アリル 100g 及び実施例9の如くして調製した触媒 10gを充填した。一方、タンクに24重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 70gを充填した。60℃で30分間反応を行なった。

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の変換率	94 %
塩化アリルの変換率	50.1 %
エピクロルヒドリンへの選択率	98 %

代理人 木村正巳  
(ほか1名)

## 実施例12

メタノール 450g、オクテン-1 100g及び実施例8の如くして得られた触媒 5gを、攪拌機、恒温装置及び定圧コントロール装置を具備するオートクレープ(1ℓ)に充填した。一方、このオートクレープに接続するタンクに24重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 50gを充填した。45℃で恒温とした後、激しく攪拌しながら、過酸化水素を他の反応体の混合物に添加した。一定時間毎にサンプルを抽出し、分析した。

1時間後、ヨウ素滴定によって過酸化水素を定量し、ガス-液クロマトグラフィーによって反応生成物を分析した。

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の変換率	85 %
オクテンの変換率	47.5 %
1,2-エポキシオクテンへの選択率	97.5 %

## 実施例13

実施例12と同じ装置を使用し、同様にして反応を行なった。オートクレープに、メタノール 400